

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-161066

(P 2 0 0 2 - 1 6 1 0 6 6 A)

(43) 公開日 平成14年6月4日 (2002. 6. 4)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C07C 51/235		C07C 51/235	4H006
57/055		57/055	A 4H039
// C07B 61/00	300	C07B 61/00	300

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-357953 (P 2000-357953)

(22) 出願日 平成12年11月24日 (2000. 11. 24)

(71) 出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72) 発明者 野村 聡一

愛知県名古屋市港区昭和町17番地23 東亜合成株式会社名古屋工場内

(72) 発明者 堀田 英明

大分県大分市大字中ノ洲2番地 大分ケミカル株式会社大分工場内

(72) 発明者 新妻 裕志

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成株式会社名古屋総合研究所内

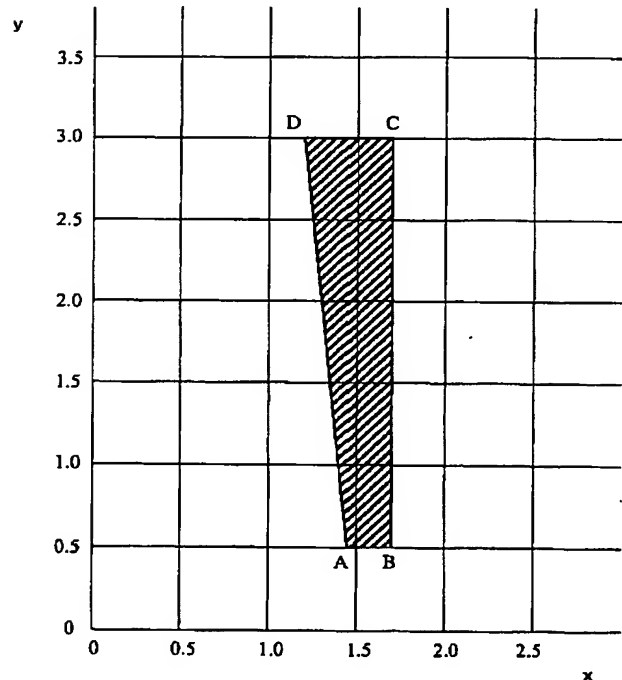
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリル酸の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 反応器系内に固形物の堆積が起こらずに長期にわたりアクリル酸を連続的に製造する方法を提供する。

【解決手段】 工程(1)、(2)及び(3)からなり、プロピレン濃度が5～15%で、かつプロピレンに対するスチーム及び酸素のモル比が図の斜線領域にあり、工程(3)から排出される残余の原料ガスを工程(1)に供給することを特徴とするアクリル酸の製造方法。工程(1)；不活性ガス、スチーム、プロピレン及び酸素を第一反応器に供給し、300～450℃でプロピレンをアクロレインに酸化する工程。工程(2)；第一反応器よりの生成ガスを第2反応器に供給し、250～350℃でアクロレインをアクリル酸に酸化する工程。工程(3)；第2反応器の生成ガスと水を接触させ、アクリル酸水溶液を得る工程。[図において、各モル比で横軸はプロピレン／酸素比を、縦軸はプロピレン／スチーム比を表す]



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記工程 ( 1 ) 、 ( 2 ) および ( 3 ) からなり、該工程 ( 3 ) から排出される不活性ガスを前記工程 ( 1 ) における第一反応器に供給する原料ガス中に戻すアクリル酸の製造方法において、プロピレン濃度が 5 ～ 1 5 モル % で、かつプロピレンに対するスチームおよび酸素ガスのモル比が図 1 における斜線領域にあり、プロピレン、スチームおよび酸素ガス以外の成分が不活性ガスである原料ガスを第一反応器に供給することを特徴とするアクリル酸の製造方法。

工程 ( 1 ) ；不活性ガスおよびスチームとともにプロピレンおよび酸素ガスを触媒の充填された第一反応器に連続的に供給し、 3 0 0 ～ 4 5 0 ℃ でプロピレンをアクロレインに酸化するとともに、該第一反応器の後方に設けられたガスクーラーにより生成ガスを冷却する工程。

工程 ( 2 ) ；前記工程 ( 1 ) のガスクーラーを経た第一反応器の生成ガスを触媒の充填された第二反応器に供給し、 2 5 0 ～ 3 5 0 ℃ で該生成ガス中のアクロレインをアクリル酸に酸化する工程。

工程 ( 3 ) ；第二反応器の生成ガスと水を接触させて、アクリル酸水溶液を得る工程。

【請求項 2】 上記工程 ( 1 ) におけるガスクーラーの出口ガス温度が 2 4 0 ～ 2 7 0 ℃ である請求項 1 記載のアクリル酸の製造方法。

【請求項 3】 第一反応器において使用する触媒が B i - M o 系であり、また第二反応器において使用する触媒が V - M o 系である請求項 1 または 2 記載のアクリル酸の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プロピレンの気相酸化反応によるアクリル酸の製造方法に関するものであり、さらに詳しくは、第一反応器でプロピレンをアクロレインに酸化し、第二反応器でアクロレインからアクリル酸を連続的に製造する方法において、長期間の連続操作を行っても、第一反応器出口の後方に設けられたガスクーラー等に固形物の付着が発生しないという特徴を有するアクリル酸の製造方法に関するものである。

## 【 0 0 0 2 】

【従来技術およびその問題点】 アクリル酸エステルモノマーの製造原料およびポリアクリル酸系の吸水性樹脂の原料として大きな需要のあるアクリル酸は、一般に触媒の存在下にプロピレンを酸素ガスと接触させ気相酸化することにより製造されている。この気相酸化反応は 2 段の反応で行われるのが一般的であり、第 1 段の反応では、例えば B i 、 M o 、 C o および W 等を主成分とする金属酸化物触媒（特公昭 4 7 - 4 2 2 4 1 号公報）を使用してプロピレンのアクロレインへの酸化を行い、第 2 段の反応では、M o 、 V 、 C r および W を主成分とする金属酸化物触媒（特公昭 4 9 - 1 1 3 7 1 号公報）または M o 、 V 、 W お

よび C u を主成分とする触媒（特開昭 4 9 - 1 1 7 4 1 9 公報）を使用してアクロレインをアクリル酸に変換させている。

【 0 0 0 3 】 上記反応において第 1 段の反応器には、原料ガスとしてプロピレンおよび酸素ガスまたは空気さらには希釈ガスとして窒素ガス等の不活性ガスおよびスチーム等が供給される。スチームの使用目的としては、原料ガス組成を爆発範囲から外すことの他に、酸化反応における選択率を好ましい方向すなわちアクロレインまたはアクリル酸の選択率を高める方向に変化させることがある。具体的には、プロピレンに対してモル比で 1 ～ 1 0 倍程度のスチームを併用することが好ましいとされている。また、プロピレンと酸素ガスは直接反応するガス同士であり、それらの割合もアクリル酸の選択率を高める重要な因子となっており、その好ましい割合は使用する触媒の種類によって多少異なるが、例えば特開昭 5 2 - 1 0 8 9 1 7 号公報には、酸素ガスはプロピレンに対してモル比で 1. 6 ～ 4 が好ましいと記載されている。

【 0 0 0 4 】 アクリル酸の製造は連続化されており、原料ガスを連続的に前記第一反応器に供給し、その反応生成ガスは第一反応器の出口の後方に設けられたガスクーラーにて若干冷却された後、第二反応器に導入される。第二反応器による反応生成ガスは、クエンチャーと称されるアクリル酸捕集装置に導かれ、そこで水と接触しアクリル酸の水溶液として捕集される。この工程において、上記反応生成ガスに含まれる成分のうち水に溶解しない窒素ガス等の不活性ガス、酸素ガス、未反応プロピレンおよび二酸化炭素等は、アクリル酸と分離されて排ガスとなる。このクエンチャーの排ガスは、古くは燃焼されその後大気中に放出されていたが、アクリル酸製造コストの削減の一手段として、この燃焼後の窒素ガスを主成分とするガスを第一反応器に戻して不活性ガスとして循環使用することが近年行われている（特開昭 5 2 - 1 0 8 9 1 7 号公報および同 5 3 - 1 5 3 1 4 号公報等）。このように回収した窒素ガスを希釈ガスとして使用する方法によれば、従来希釈ガスとしてアクリル酸の効率的な合成という観点からすれば多めに使用されていたスチームの量を少なくすることができるという利点がある。すなわち、希釈ガスとしてスチームを多く使用する場合には、クエンチャーで得られるアクリル酸水溶液の濃度が低下するため、結果的にアクリル酸の分離コストや排水処理コストが上昇するという不利があったが、スチームの一部を窒素ガスに置き換えることにより、かかる不利を解決できた。

## 【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、第一段の反応触媒として B i - M o 系の触媒を使用し、かつ第二段の反応触媒として V - M o 系の触媒を使用するアクリル酸の製造方法において、上記クエンチャーから排出されるガス（以下クエンチャー排ガスという）を燃焼さ

せることなく該クエンチャー排ガスの一部をそのまま第一反応器にリサイクルさせると、それ以前にはなかった問題、すなわち、第一反応器の入口周辺に黄白色の粉末が付着し、またガスクーラーおよび第二反応器の入口周辺等に黒色の固形物（外観からはコーク状物）が時間の経過とともに堆積して反応器および配管等におけるガス圧が徐々に上昇するという問題が発生した。本発明は、クエンチャー排ガスの第一反応器へのリサイクル（以下クエンチャー排ガスリサイクル法という）を行っても、反応系内に固形物の堆積が起らずに長期にわたりアク

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するために、まず反応系内に堆積する固形物が何であるかを分析した。その結果、該固形物は有機成分を主体としており、具体的にはテレフタル酸、無水フタル酸、無水マレイン酸等の有機酸またはその無水物が主な含有成分であることが分かった。プロピレンの酸化によるアクリル酸の製造反応の副生成物として上記の有機酸無水物が生成することは文献にも記載されているが、それらが反応系内に堆積しその結果内圧が上昇することに

関する記載はない。本発明者らは、たとえ上記有機酸無水物等が生成するにしても、少なくとも1年間程度は掃除のための運転停止をしないでよい運転条件を見出すべく鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、下記工程（1）、

（2）および（3）からなり、該工程（3）から排出される不活性ガスを前記工程（1）における第一反応器に供給する原料ガス中に戻すアクリル酸の製造方法において、プロピレン濃度が5～15モル%で、かつプロピレンに対するスチームおよび酸素ガスのモル比が図1における斜線領域にあり、プロピレン、スチームおよび酸素ガス以外の成分が不活性ガスである原料ガスを第一反応器に供給することを特徴とするアクリル酸の製造方法である。

工程（1）；不活性ガスおよびスチームとともにプロピレンおよび酸素ガスを触媒の充填された第一反応器に連続的に供給し、300～450℃でプロピレンをアクロレインに酸化するとともに、該第一反応器の後方に設けられたガスクーラーにより生成ガスを冷却する工程。

工程（2）；前記工程（1）のガスクーラーを経た第1反応器の生成ガスを触媒の充填された第二反応器に供給し、250～350℃で該生成ガス中のアクロレインをアクリル酸に酸化する工程。

工程（3）；第二反応器の生成ガスと水を接触させて、アクリル酸水溶液を得る工程。さらには、第二発明は、工程（1）におけるガスクーラーの出口ガス温度が240～270℃であることを特徴とする上記アクリル酸の製造方法である。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明におけるアクリル酸の製造方法の工程を概念図で表すと図2のようになる。図2に従い、各工程について説明する。第一反応器は、プロピレンをアクロレインに酸化するためのものであり、通常縦型固定床形式の反応器が採用され、触媒としてはBi-Mo系の触媒が好ましく使用される。好ましい反応温度（触媒の温度）は300～450℃である。第一反応器の出口にはガスクーラー1が設けられており、第一反応器の出口ガスは該クーラー1によって冷却された後、第二反応器に導かれる。ガスクーラー1は図2のように第一反応器と一体に設けられていてもよいし、または該反応器から離れた位置に別途設けられていてもよい。上記ガスクーラー1の出口ガスの好ましい温度は240～270℃である。出口ガスの温度が、240℃未満であるとガスクーラー1や第二反応器のチューブに固形物が付着し易く、一方270℃を越えると第二反応器にまで移動する配管中で副反応が起こり易い。ここでの副反応は、一般に冷炎反応と称されるアクロレインの燃焼であり、この反応によればアクロレインが水と二酸化炭素に酸化される。

【0009】第一反応器に導入する原料ガスの量は、当然のことながら反応器の容量によって異なるが、例えば50～150 t/day程度の生産規模の反応器であれば、プロピレン量40～100 Kg/mol/hr、空気300～800 Kg/mol/hr、スチーム100～300 Kg/mol/hrおよびリサイクル不活性ガス100～300 Kg/mol/hrの範囲で適宜選択すればよい。上記原料ガスにおいては、酸素ガスの供給のために空気を使用しているが、酸素ガスそのものを使用しても良い。いずれの場合においても、本発明においては、プロピレンに対する酸素ガスおよびスチームのモル比が後述の範囲にあれば良く、プロピレン、酸素ガスおよびスチーム以外の成分としては不活性ガスが使用される。不活性ガスとしては、窒素ガス、アルゴンガスおよびヘリウムガス等が挙げられるが、好ましくは窒素ガスである。原料ガスと触媒との好ましい接触時間は1～6秒である。

【0010】第二反応器は、アクロレインをアクリル酸に酸化するためのものであり、第一反応器と同様に縦型固定床形式の反応器が使用される。触媒としては、V-Mo系の触媒が好ましく、好ましい反応温度（触媒の温度）は250～350℃である。第二反応器から出たガスはクエンチャーと称されるアクリル酸の吸収塔に導かれる。クエンチャーでは、塔底から塔内に導かれ、上方に向かって移動するガス状アクリル酸と塔内のスプレーノズル2から噴霧される水とを接触させて該アクリル酸を水に吸収させ、アクリル酸水溶液として捕集する。上記水は循環して噴霧される。噴霧される水は循環の途中で冷却され（図2では冷却器を省略）、40～50℃の水が噴霧される。クエンチャーにはこの循環水以外に、

フレッシュな水が塔頂から追加される。クエンチャーの中段から塔頂までには、ガスと水の接触効率を高めるために充填物3が充填されていることが好ましい。かくして得られるアクリル酸水溶液のアクリル酸濃度は通常40～60%である。クエンチャーの塔頂からは、窒素ガス等の不活性ガスを主成分とする水溶性に乏しい排ガスが排出されるが、本発明においては、この排ガスの一部例えば10～60%程度を第一反応器への供給ガスとしてリサイクル使用する。残りの排ガスは燃焼等により処分することが好ましい。上記排ガスをクエンチャーから

第一反応器に移送する途中には、ミストセパレーター4を設けることが好ましい。

【0011】本発明においては、クエンチャー放出ガスのリサイクル不活性ガスを第一反応器に循環させながら、プロピレン濃度が5～15モル%で、かつプロピレンに対するスチームおよび酸素ガスのモル比が図1における斜線領域にあり、残余の成分が不活性ガスである原料ガスを第一反応器に供給する。なお、図1において横軸(x軸)はプロピレンに対する酸素ガスのモル比であり、縦軸(y軸)はプロピレンに対するスチームのモル比である。以下、不活性ガスとして窒素ガスを使用する場合について説明する。本発明におけるプロピレン濃度は第一反応器に供給される原料ガスの成分の合計量を基準とするものであり、本発明においてはプロピレン濃度が6～12モル%であることがより好ましい。プロピレン濃度が12モル%を越えると反応が激しくなり閉塞の原因となる副生成物の生成量が増加し、一方6モル%未満であるとアクリル酸の生産効率が低下する。なお、リサイクル窒素ガスの概略のガス組成は、窒素ガス80～90%、水蒸気数～10%、酸素ガス3～6%、プロピ

レン1～2%および二酸化炭素1～3%である。これから明らかなとおり、本発明によれば未反応のプロピレンも再利用されるという特長がある。

【0012】本発明の主な特徴は、プロピレンに対してスチームおよび酸素ガスを特定のモル比で使用する点にあり、上記図1における斜線領域は以下の知見に基づき決定したものである。すなわち、本発明者等は多数の実験の結果から固形物の発生が起こり難い条件として、プロピレンに対するスチームの割合は0.5以上であり、かつ酸素ガスの割合は併用するスチームの量とも関係があ

るが1.2以上であることを見出すとともに、この範囲の内でもプロピレンに対する酸素ガスの割合が1.7以下でありかつスチームの割合は3.0以下の範囲が、反応収率の低下あるいは排水処理費用の増大という問題を招かないために必要であることを見出した。本発明において採用されるプロピレンに対するスチームおよび酸素ガスのモル比は図1における斜線領域であり、該領域を囲む4点A、B、CおよびDの座標はそれぞれA(1.45, 0.5)、B(1.7, 0.5)、C(1.7, 3.0)、D(1.2, 3.0)である。図1においてプロピレンに対するスチームの割合が、直線DC(y=3の直線)より上にあると工程(3)におけるアクリル酸の捕集操作においてアクリル酸水溶液の濃度が低くなり、その結果後に処理すべき排水量が多量となり経済的でない。一方スチーム割合が直線AB(y=0.5の直線)より下にあると反応系内に固形物が付着し、長期間、具体的には1年以上にわたり掃除の不要な運転が困難になる。また、酸素ガスの割合およびスチームの割合が直線ADより左側にあると、反応系内に固形物が付着し易く長期間の掃除の不要な運転が困難になる。酸素ガスの割合が直線BC(x=1.7の直線)より右側にあると、プロパン酸化反応におけるアクロレインおよびアクリル酸生成の選択率が低下する。

#### 【0013】

【実施例および比較例】以下、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。表1に記載の組成(表中の数値はプロピレンを1とした場合の各ガスのモル比を表す)からなる原料ガスを使用して、ガス供給速度 2,300 m<sup>3</sup>/hrで、第一反応器温度(触媒温度) 350～400℃、ガスクーラーの出口温度250～260℃、第二反応器温度(触媒温度) 300～330℃で運転した。1週間の連続運転の後に、反応系内の圧力上昇がどれだけあったかを測定した。表1中、「非常に良好」は反応系内のいずれの箇所でも圧力上昇が起こらなかったことを示し、「良好」はガスクーラーにおいて僅かな圧力上昇が起こったことを示し、また「不良」は第一及び第二反応器並びにガスクーラーにおいて圧力上昇が起こったことを示す。

#### 【0014】

【表1】

10

20

30

40

	プロピレン	酸素	窒素	スチーム	評価結果
実施例 1	1	1.65	8.3	1.15	非常に良好
実施例 2	1	1.33	7.27	2.50	良好
実施例 3	1	1.46	7.83	1.81	良好
比較例 1	1	1.25	7.85	2.0	不良
比較例 2	1	1.33	8.62	1.15	不良

【0015】

【発明の効果】本発明によれば、クエンチャー排ガスリサイクル法を採用することにより、アクリル酸の製造コストの削減が可能であり、しかも反応系に固体状の副生成物が付着することが極めて少ないため、反応装置の掃除を行うことなく長期間にわたりアクリル酸の製造が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 は横軸をプロピレンに対する酸素ガスのモル比とし、縦軸をプロピレンに対するスチームのモル比

とした直交座標系であり、点 A、B、C および D を結ぶ線で囲まれた斜線領域が本発明において使用される酸素ガスおよびスチームのプロピレンに対する割合である。

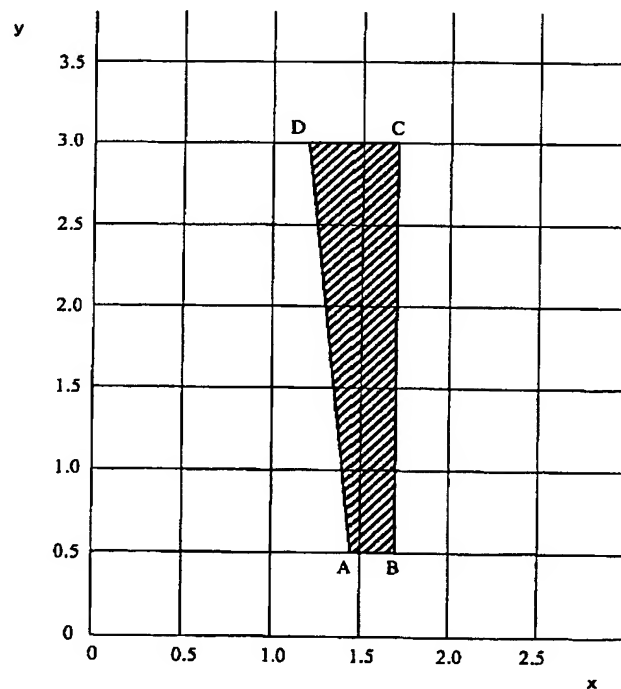
【図 2】図 2 は 2 段階の酸化によってプロピレンからアクリル酸を合成する際に実施される各工程を示した概念図である。

20

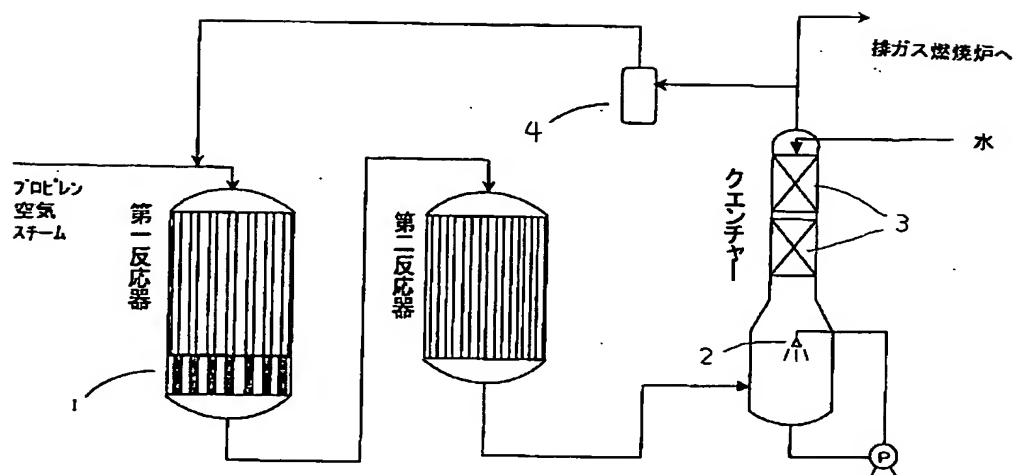
1——ガスクーラー  
用ノズル  
3——充填物  
ター

2——循環水シャワー  
4——ミストセパレー  
ター

【図 1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC46 BA12 BA14 BA30  
BC10 BC13 BD70 BE30 BE61  
BE62 BS10  
4H039 CA62 CA65 CC30

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-161066

(43)Date of publication of application : 04.06.2002

(51)Int.Cl.

C07C 51/235  
C07C 57/055  
// C07B 61/00

(21)Application number : 2000-357953

(71)Applicant : TOAGOSEI CO LTD

(22)Date of filing : 24.11.2000

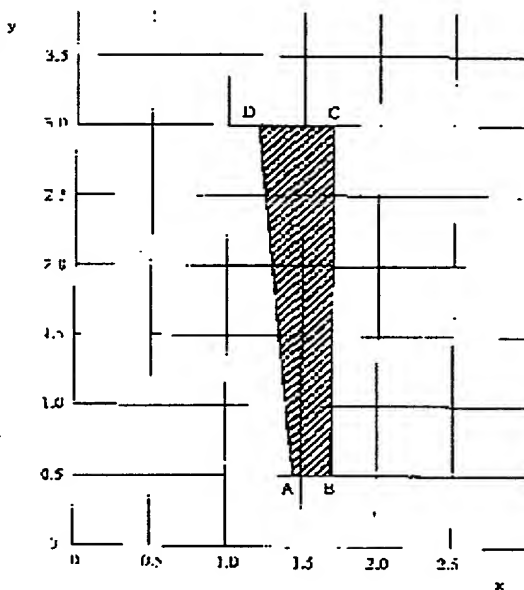
(72)Inventor : NOMURA SOICHI  
HOTTA HIDEAKI  
NIITSUMA HIROSHI

## (54) METHOD FOR PRODUCING ACRYLIC ACID

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for continuously producing acrylic acid over a long period without accumulating solid deposits in a reaction system.

SOLUTION: This method for producing the acrylic acid comprises processes (1), (2) and (3) wherein the residual raw material gas exhausted from the process (3) is returned to a raw gas to be supplied to the process (1), characterized by supplying the raw material gas having a propylene concentration of 5 to 15% and having a steam-oxygen/propylene molar ratio in the oblique line area of the drawing (the x-axis expresses propylene/oxygen molar ratio; the y-axis expresses propylene/steam molar ratio) to the first reactor. The process (1): a process for supplying an inert gas, steam, propylene and oxygen to the first reactor to oxidize the propylene into acrolein at 300 to 450° C. The process (2): a process for supplying the production gas from the first reactor to the second reactor to oxidize the acrolein into the acrylic acid at 250 to 350° C. The process (3): a process for bringing the production gas of the second reactor into contact with water to obtain the aqueous solution of the acrylic acid.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

03.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

